

10 JUN 2005

538, 265

10/538205

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/052813 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 29/141,
31/18, 31/26, B01J 23/46

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013632

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Dezember 2003 (03.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 58 089.8 11. Dezember 2002 (11.12.2002) DE
103 52 336.7 6. November 2003 (06.11.2003) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): ARNDT, Jan-Dirk [DE/DE]; Siegstr.22, 68167 Mannheim (DE). KLASS, Katrin [DE/DE]; C 7, 13, 68159 Mannheim (DE). VAN LAAR, Frederik [BE/DE]; Landauerstr. 8, 67117 Limburgerhof (DE). HERWIG, Stephan [DE/DE]; Am Weidenschlag 128, 67071 Ludwigshafen (DE). HENKELMANN, Jochem [DE/DE]; Bassermannstr.25, 68165 Mannheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CONTINUOUS METHOD FOR THE PRODUCTION OF SUGAR ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZUCKERALKOHOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a continuous method for the production of sugar alcohols by catalytic hydrogenation of an aqueous solution of a saccharide, which forms the corresponding sugar alcohol on hydrogenation, on a ruthenium catalyst which may be obtained by: i) a single or multiple treatment of a support material made from amorphous silicon dioxide with a halogen free aqueous solution of a low molecular weight ruthenium compound and subsequent drying of the treated support material at a temperature below 200 °C, ii) reduction of the solid obtained in step i) with hydrogen at a temperature in the range 100 to 350 °C, whereby step ii) is carried out directly after step i). The aqueous saccharide solution is brought into contact with the support material before the hydrogenation.

(57) Zusammenfassung: Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Zuckeralkoholen durch katalytische Hydrierung einer wässrigen Lösung eines Saccharids, das bei der Hydrierung den entsprechenden Zuckeralkohol bildet, an einem Ruthenium-Katalysator, der erhältlich ist durch: i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschließendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200°C, ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C, wobei man Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt, wobei man die zu hydrierende wässrige Saccharidlösung vor der Hydrierung mit dem Trägermaterial in Kontakt bringt.

WO 2004/052813 A1

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Zuckeralkoholen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Zuckeralkoholen durch katalytische Hydrierung geeigneter Saccharide.

Die großtechnische Herstellung des Zuckeralkohols Sorbit erfolgt durch katalytische Hydrierung von Glukose, Fruktose, Saccharose oder Invertzucker (siehe H. Schiweck
10 et al. Sugar Alcohols in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM). Zu diesem Zweck wurden als Katalysatoren bislang in erster Linie Nickel-Katalysatoren, wie z.B. Nickel-Trägerkatalysatoren oder Raney-Nickel eingesetzt. Verschiedentlich wurde auch über den Einsatz von Ruthenium-haltigen Katalysatoren für diesen Zweck berichtet. In der Regel handelt es sich bei Ruthenium-Katalysatoren
15 um sogenannte Trägerkatalysatoren, die Ruthenium auf einem oxidischen oder organischen Träger wie Kohle enthalten.

So beschreiben die US 4,380,680, US 4,487,980, US 4,413,152 und die US 4,471,144 die Herstellung von Sorbit durch katalytische Hydrierung von Glucose, in denen Katalysatoren eingesetzt werden, die Ruthenium auf einem unter hydrothermalen Bedingungen stabilen Trägermaterial enthalten. Als hydrothermale Trägermaterialien werden alpha-Aluminiumoxid (US 4,380,680), Titan(IV)oxid (US 4,487,980), mit Titan(IV)halogenid behandeltes Aluminiumoxid (US 4,413,152) und theta-Aluminiumoxid (US 4,471,144) vorgeschlagen.

25

Aus der US 4,503,274 sind Katalysatoren für die Hydrierung von Glucose zu Sorbit bekannt, die durch Imprägnieren eines unter hydrothermalen Bedingungen stabilen Trägers mit einer wässrigen Rutheniumhalogenid-Lösung und anschließendes Hydrieren des Feststoffs bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 300°C hergestellt werden.

30

Die US 3,963,788 beschreibt die Hydrierung von Mais-Stärke-Hydrolysaten zu Sorbit an Ruthenium-Katalysatoren, in denen das Ruthenium mit einem speziellen Zeolithen auf Basis eines Alumosilikats geträgert wurde. Die US 3,963,789 schlägt als Träger für Ruthenium-Katalysatoren kristalline Alumosilikat-Tone, insbesondere Montmorillonit
35 vor.

Die FR-A 2526782 beschreibt die Verwendung eines durch Umsetzung von Natriumchlorid und Ruthenium via Na_2RuCl_6 hergestellten Rutheniumchlorids zur Herstellung von auf Siliziumdioxid geträgerten Ruthenium-Katalysatoren für die Hydrierung von Mono- und Oligosacchariden, z.B. für die Herstellung von Sorbit.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren für die Herstellung von Sorbit durch Hydrierung an Ruthenium-Katalysatoren liefern aufgrund der nur mäßigen Aktivität der Katalysatoren Sorbit nur mit mäßigen Raum-Zeit-Ausbeuten, bezogen auf den eingesetzten Katalysator. Angesichts der hohen Kosten für Ruthenium lässt daher die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren zu wünschen übrig. Zudem sind die Selektivitäten der Katalysatoren nicht ausreichend, so dass zusätzlicher Aufwand beim Isolieren der Wertprodukte erforderlich ist. Insbesondere wird häufig eine Epimerisierung der Hydroxygruppen beobachtet.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Zuckeralkoholen durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Saccharide, die beim Hydrieren die gewünschten Zuckeralkohole bilden, bereitzustellen, das die oben genannten Nachteile vermeidet und das insbesondere die gewünschten Zuckeralkohole mit besserem Raum-Zeit-Ausbeuten liefert, bei dem weniger Nebenprodukte anfallen und das längere Katalysatorstandzeiten erlaubt.

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Zuckeralkoholen durch katalytische Hydrierung einer wässrigen Lösung eines Saccharids, das bei der Hydrierung den entsprechenden Zuckeralkohol bildet, an einem Ruthenium-Katalysator, der erhältlich ist durch:

- i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschließendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200°C ,
- ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C ,

wobei man Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die zu hydrierende wässrige Saccharidlösung vor der Hydrierung mit dem Trägermaterial in Kontakt bringt.

5

Geeignete Saccharide umfassen grundsätzlich alle bekannten Tetrosen, Pentosen, Hexosen und Heptosen und zwar sowohl Aldosen als auch Ketosen sowie deren Di- und Oligosaccharide. Zu den Monosacchariden, die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden können, zählen beispielsweise: Erythrose, Threose, Ribose, Arabi-
10 nose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Galactose, Talose, Erythrulose, Ribulose, Xylulose, Psicose, Tagatose, Glucose, Fructose und Gulose und zwar sowohl die D-Form als auch die L-Form. Geeignet ist auch Invertzucker, der durch Hydrolyse von Saccharose erhältlich ist. Beispiele für Disaccharide sind: Maltose, Isomaltose, Lactose, Cellobiose, Melobiose und Saccharose.

15

Als geeignete Mono- und Oligosaccharide für das erfindungsgemäße Hydrierverfahren sind insbesondere die Monosaccharide Mannose für die Herstellung von Mannit, Galactose für die Herstellung von Dulcitol (Galaktit) und Xylose für die Herstellung von Xylit, vorzugsweise die D-Form der Monosaccharide, sowie die Disaccharide Maltose für die
20 Herstellung von Maltit, Isomaltulose (Palatinose) für die Herstellung von Isomaltit und Lactose für die Herstellung von Lactit zu nennen.

25

Bevorzugtes Ausgangsmaterial für die Herstellung des Zuckeralkohols Sorbit ist Glucose sowie Glucose-reiche Sirupe wie Maisstärke-, Weizenstärke- und Kartoffelstärke-Hydrolysate. Die Herstellung von D-Sorbit durch Hydrierung der D-Form der vorgenannten Monosaccharide ist von besonderem Interesse.

30

Aber auch die anderen genannten Mono- und Oligosaccharide können in Gegenwart der erfindungsgemäßen Ruthenium-Katalysatoren zu den korrespondierenden Zuckeralkoholen hydriert werden. Dabei führt die Hydrierung von Aldosen zu Zuckeralkoholen, die hinsichtlich der OH-Gruppen die gleiche Konfiguration wie der eingesetzte Zucker aufweisen, und die Hydrierung von Furanosen in der Regel zu Gemischen zweier diastereomerer Zuckeralkohole, die sich nur in der Konfiguration des C-Atoms unterscheiden, welches in der Furanose die Carbonylfunktion trägt. Die

Isolierung des jeweiligen reinen Zuckeralkohols aus dieser Mischung ist in der Regel ohne Probleme möglich.

Die Mono- und Oligosaccharide können als solche oder als Mischungen eingesetzt
5 werden, wobei man vorzugsweise die Edukte in Reinform einsetzt.

Es wird vermutet, dass die hohe Aktivität der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren auf die besonderes gute Verteilung des Rutheniums auf der Oberfläche des Trägermaterials und auf die weitgehende Abwesenheit von Halogen im
10 Trägermaterial zurückgeführt werden kann. Herstellungsbedingt liegt das Ruthenium in den erfindungsgemäßen Katalysatoren als metallisches Ruthenium vor.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM) der Katalysatoren haben gezeigt, dass das Ruthenium auf dem Trägermaterial in atomar-disperser Form und/oder in
15 Form von Ruthenium-Partikeln vorliegt, die nahezu ausschließlich, d.h. zu mehr als 90 %, vorzugsweise zu mehr als 95 %, bezogen auf die Anzahl der sichtbaren Partikel, als isolierte Partikel mit Durchmessern unterhalb 10 nm, insbesondere unterhalb 7 nm vorliegen. Mit anderen Worten, der Katalysator enthält im Wesentlichen keine, d.h. zu weniger als 10 %, insbesondere weniger als 5 % Ruthenium-Partikel und/oder Agglomerate von Rutheniumpartikeln mit Durchmessern oberhalb 10 nm. Durch die Verwendung halogenfreier Rutheniumprekursorer und Lösungsmittel bei der Herstellung liegt der Chlorgehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren zudem unterhalb 0,05 Gew.-% (< 500 ppm), bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.
20

Ein wesentlicher Bestandteil der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren ist das Trägermaterial auf Basis von amorphem Siliziumdioxid. Unter dem Begriff amorph versteht man in diesem Zusammenhang, dass der Anteil kristalliner Siliziumdioxid-Phasen weniger als 10 % des Trägermaterials ausmacht. Die zur Herstellung der Katalysatoren verwendeten Trägermaterialien können allerdings Überstrukturen aufweisen, die durch regelmäßige Anordnung von Poren im Trägermaterial gebildet werden.
25
30

Als Trägermaterialien kommen grundsätzlich alle amorphen Siliziumdioxid-Typen in Betracht, die wenigstens zu 90 Gew.-% aus Siliziumdioxid bestehen, wobei die

verbleibenden 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% des Trägermaterials auch ein anderes oxidisches Material sein können, z.B. MgO, CaO, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃ oder Alkalimetalloxid. Es versteht sich von selbst, dass das eingesetzte Trägermaterial ebenfalls halogenfrei ist, d. h. der Halogengehalt beträgt weniger als 500 ppm. Vorzugsweise enthält das Trägermaterial nicht mehr als 1 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine nachweisbaren Mengen (< 500 ppm) an Aluminiumoxid, gerechnet als Al₂O₃. In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man Trägermaterialien, die weniger als 500 ppm Fe₂O₃ enthalten. Der Anteil an Alkalimetalloxid resultiert in der Regel aus der Herstellung des Trägermaterials und kann bis zu 2 Gew.-% betragen. Häufig beträgt er weniger als 1 Gew.-%. Geeignet sind auch Alkalimetalloxid-freie Träger (< 0,1 Gew.-%). Der Anteil an MgO, CaO, TiO₂ bzw. an ZrO₂ kann bis zu 10 Gew.-% des Trägermaterials ausmachen und beträgt vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%. Geeignet sind aber auch Trägermaterialien, die keine nachweisbaren Mengen dieser Metalloxide enthalten (< 0,1 Gew.-%).

Bevorzugt sind Trägermaterialien, die eine spezifische Oberfläche im Bereich von 50 bis 700 m²/g, insbesondere im Bereich von 80 bis 600 m²/g und speziell im Bereich von 100 bis 600 m²/g aufweisen (BET-Oberfläche nach DIN 66131). Unter den pulverförmigen Trägermaterialien sind insbesondere solche bevorzugt, deren spezifische (BET) Oberfläche im Bereich von 200 bis 600 m²/g liegt. Bei Trägermaterial in Form von Formkörpern liegt die spezifische Oberfläche insbesondere im Bereich von 100 bis 300 m²/g.

Geeignete amorphe Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind dem Fachmann geläufig und kommerziell erhältlich (siehe z.B. O.W. Flörke, „Silica“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th ed. on CD-ROM). Sie können sowohl natürlichen Ursprungs als auch künstlich hergestellt worden sein. Beispiele für geeignete amorphe Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind Kieselgur, Kieselgele, pyrogene Kieselsäure und Fällungskieselsäure. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Katalysatoren Kieselgele als Trägermaterialien.

Je nach Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Trägermaterial unterschiedliche Gestalt aufweisen. Sofern das Verfahren als Suspensionsverfahren ausgestaltet ist, wird man zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren übli-

cherweise das Trägermaterial in Form eines feinteiligen Pulvers einsetzen. Die Teilchengröße der Pulverteilchen liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 200 µm und insbesondere im Bereich von 10 bis 100 µm. Bei Einsatz des Katalysators in Katalysatorfestbetten verwendet man üblicherweise Formkörper aus dem Trägermaterial, die

5 z.B. durch Extrudieren, Strangpressen oder Tablettieren erhältlich sind und die z.B. die Form von Kugeln, Tabletten, Zylindern, Strängen, Ringen bzw. Hohlzylindern, Sternen und dergleichen aufweisen können. Die Abmessungen dieser Formkörper bewegen sich üblicherweise im Bereich von 1 mm bis 25 mm. Häufig werden Katalysatorstränge mit Strangdurchmessern von 2 bis 5 mm und Stranglängen von 2 bis 25 mm ein-

10 gesetzt.

Der Gehalt an Ruthenium in den Katalysatoren kann über einen breiten Bereich variiert werden. In der Regel wird er wenigstens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,2 Gew.-% betragen und häufig einen Wert von 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das

15 Gewicht des Trägermaterials, nicht überschreiten. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Ruthenium im Bereich von 0,2 bis 7 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,4 bis 5 Gew.-%.

Die Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Ruthenium-Katalysatoren erfolgt in der Regel dadurch, dass man zunächst das Trägermaterial mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung, im Folgenden als (Ruthenium)prekursor bezeichnet, in einer Weise behandelt, dass die gewünschte Menge an Ruthenium vom Trägermaterial aufgenommen wird. Dieser Schritt wird im Folgenden auch als Tränken bezeichnet. Anschließend wird der so

20 behandelte Träger bei den oben angegebenen Temperaturen getrocknet. Gegebenenfalls wird dann der so erhaltene Feststoff erneut mit der wässrigen Lösung des Rutheniumprecursors behandelt und erneut getrocknet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die vom Trägermaterial aufgenommene Menge an Rutheniumverbindung dem gewünschten Rutheniumgehalt im Katalysator entspricht.

30

Das Behandeln bzw. Tränken des Trägermaterials kann in unterschiedlicher Weise erfolgen und richtet sich in bekannter Weise nach der Gestalt des Trägermaterials. Beispielsweise kann man das Trägermaterial mit der Prekursor-Lösung besprühen oder spülen oder das Trägermaterial in der Prekursor-Lösung suspendieren. Bei-

spielsweise kann man das Trägermaterial in der wässrigen Lösung des Ruthenium-
prekursors suspendieren und nach einer gewissen Zeit vom wässrigen Überstand ab-
filtrieren. Über die aufgenommene Flüssigkeitsmenge und die Ruthenium-Konzen-
tration der Lösung kann dann der Rutheniumgehalt des Katalysators in einfacher
5 Weise gesteuert werden. Das Tränken des Trägermaterials kann beispielsweise auch
dadurch erfolgen, dass man den Träger mit einer definierten Menge der wässrigen
Lösung des Rutheniumprekursors behandelt, die der maximalen Flüssigkeitsmenge
entspricht, die das Trägermaterial aufnehmen kann. Zu diesem Zweck kann man bei-
spielsweise das Trägermaterial mit der Flüssigkeitsmenge besprühen. Geeignete
10 Apparaturen hierfür sind die zum Vermengen von Flüssigkeiten mit Feststoffen übli-
cherweise verwendeten Apparate (siehe Vauck/Müller, Grundoperationen chemischer
Verfahrenstechnik, 10. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994, S. 405
ff.) beispielsweise Taumeltrockner, Tränktrommeln, Trommelmischer, Schaufelmischer
und dergleichen. Monolithische Träger werden üblicherweise mit den wässrigen Lö-
15 sungen des Rutheniumprekursors gespült.

Die zum Tränken eingesetzten wässrigen Lösungen sind erfindungsgemäß halogen-
frei, d.h. sie enthalten kein oder weniger als 100 ppm Halogen. Als Rutheniumprekur-
soren werden daher nur solche Rutheniumverbindungen eingesetzt, die kein chemisch
20 gebundenes Halogen enthalten und die in dem wässrigen Lösungsmittel hinreichend
löslich sind. Hierzu zählen z.B. Ruthenium(III)nitrosylnitrat ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$), Rutheni-
um(III)acetat sowie die Alkalimetallruthenate(IV) wie Natrium- und Kaliumruthenate(IV).

Der Begriff wässrig bezeichnet hier Wasser sowie Mischungen von Wasser mit bis zu
25 50 Vol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 30 Vol.-% und insbesondere nicht mehr als
10 Vol.-% eines oder mehrerer mit Wasser mischbarer organischer Lösungsmittel,
z.B. Mischungen von Wasser mit C_1 - C_4 -Alkanolen wie Methanol, Ethanol, n- oder
Isopropanol. Häufig setzt man Wasser als alleiniges Lösungsmittel ein. Das wässrige
Lösungsmittel wird häufig zusätzlich wenigstens eine halogenfreie Säure, z.B. Sal-
30 petersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure, vorzugsweise eine halo-
genfreie Mineralsäure, zur Stabilisierung des Rutheniumprekursors in der Lösung ent-
halten. In vielen Fällen setzt man daher eine mit Wasser verdünnte, halogenfreie Mine-
ralsäure, z. B. verdünnte bis halbkonzentrierte Salpetersäure als Lösungsmittel für den
Rutheniumprekursor ein. Die Konzentration des Rutheniumprekursors in den wässri-

gen Lösungen richtet sich naturgemäss nach der aufzubringenden Menge an Rutheniumprecursor und der Aufnahmekapazität des Trägermaterials für die wässrige Lösung und liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%.

- 5 Das Trocknen kann nach den üblichen Verfahren der Feststofftrocknung unter Einhaltung der obengenannten Temperaturen erfolgen. Die Einhaltung der erfindungsgemässen Obergrenze der Trocknungstemperaturen ist für die Qualität, d.h. die Aktivität des Katalysators wichtig. Ein Überschreiten der oben angegebenen Trocknungstemperaturen führt zu einem deutlichen Verlust an Aktivität. Ein Kalzinieren des Trägers bei höheren Temperaturen, z.B. oberhalb 300°C oder gar 400°C, wie es im Stand der Technik vorgeschlagen wird, ist nicht nur überflüssig sondern wirkt sich auch nachteilig auf die Aktivität des Katalysators aus.

- 15 Die Trocknung des in mit dem Rutheniumprecursors getränkten Feststoff erfolgt üblicherweise unter Normaldruck wobei zur Förderung der Trocknung auch ein verminderter Druck angewendet werden kann. Häufig wird man zur Förderung der Trocknung einen Gasstrom über bzw. durch das zu trocknende Gut leiten, z.B. Luft oder Stickstoff.

- 20 Die Trocknungsdauer hängt naturgemäss von dem gewünschten Grad der Trocknung und der Trocknungstemperatur ab und liegt in der Regel im Bereich von 2 h bis 30 h, vorzugsweise im Bereich von 4 h bis 15 h.

- 25 Vorzugsweise führt man die Trocknung des behandelten Trägermaterials soweit, dass der Gehalt an Wasser bzw. an flüchtigen Lösungsmittelbestandteilen vor der Reduktion ii) weniger als 5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffs ausmacht. Die angegebenen Gewichtsanteile beziehen sich auf den Gewichtsverlust des Feststoffs, bestimmt bei einer Temperatur von 300 °C, einem Druck von 1 bar und einer Dauer von 10 min. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemässen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

Vorzugsweise erfolgt das Trocknen unter Bewegen des mit der Precursor-Lösung behandelten Feststoffs, beispielsweise durch Trocknen des Feststoffs in einem Dreh-

rohrofen oder einem Drehkugelofen. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

Die Überführung des nach dem Trocknen erhaltenen Feststoffs in seine katalytisch aktive Form erfolgt erfindungsgemäß durch Hydrieren des Feststoffs bei den oben angegebenen Temperaturen in an sich bekannter Weise.

Zu diesem Zweck bringt man das Trägermaterial bei den oben angegebenen Temperaturen mit Wasserstoff oder einer Mischung aus Wasserstoff und einem Inertgas in Kontakt. Der Wasserstoffpartialdruck ist für das Ergebnis der Reduktion von untergeordneter Bedeutung und kann im Bereich von 0,2 bar bis 1,5 bar variiert werden. Häufig erfolgt die Hydrierung des Katalysatormaterials bei Wasserstoffnormaldruck im Wasserstoffstrom. Vorzugsweise erfolgt das Hydrieren unter Bewegen des in i) erhaltenen Feststoffs, beispielsweise durch Hydrieren des Feststoffs in einem Drehrohr-
ofen oder einem Drehkugelofen. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

Im Anschluss an die Hydrierung kann der Katalysator zur Verbesserung der Handhabbarkeit in bekannter Weise passiviert werden, z.B. indem man den Katalysator kurzfristig mit einem Sauerstoff-haltigen Gas, z.B. Luft, vorzugsweise jedoch mit einer 1 bis 10 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Inertgasmischung behandelt.

Im erfindungsgemässen Verfahren erfolgt die Hydrierung des Saccharids vorzugsweise durch Hydrieren einer wässrigen Lösung des jeweiligen Saccharids bzw. im Falle des Invertzuckers als Ausgangsmaterial, der Saccharid-Mischung. Der Begriff „wässrig“ ist hierbei in der oben definierten Weise zu verstehen. Zweckmäßigerweise wird Wasser als alleiniges Lösungsmittel verwendet, das gegebenenfalls geringe Mengen einer vorzugsweise halogenfreien Säure zur Einstellung des pH-Wertes enthält. Insbesondere setzt man das Monosaccharid als wässrige Lösung ein, die einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 10, und speziell im Bereich von 5 bis 7 aufweist.

Die Konzentration an Saccharid in der flüssigen Phase kann grundsätzlich frei gewählt werden und liegt häufig im Bereich von 10 bis 80 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

Die Saccharidlösung wird vor der Hydrierung, d.h. bevor sie mit dem Rutheniumkatalysator in Kontakt kommt, mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht. Dies dient dazu, daß die Saccharidlösung an Trägermaterial, d.h. vor allem an Siliziumdioxid gesättigt wird und dadurch weniger Trägermaterial aus dem Katalysator herauslöst, was sich vorteilhaft auf die Lebensdauer (Standzeit) des Katalysators auswirkt. Das Inkontaktbringen der Saccharidlösung mit dem Trägermaterial kann auf mehrere Arten erfolgen, beispielsweise durch Suspendieren des pulverförmigen Trägermaterials in der Saccharidlösung oder durch Überleiten der Saccharidlösung durch Formkörper aus Trägermaterial.

Das Überleiten der Saccharidlösung durch Silica-Stränge ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere wenn die Lösung unter Druck durch mit Silica-Stränglingen gefüllte Rohre gepresst wird.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich dadurch, dass beim Durchpressen der Saccharidlösung durch die Silica-Stränge evt. noch in der Saccharidlösung vorhandene oligomere Zucker zurückgehalten werden und somit die Reinheit an gebildetem Zuckeralkohol erhöht wird. Dies ist insbesondere bei der Verwendung von Stärkehydrolysaten als Saccharide zu beobachten.

Die eigentliche Hydrierung erfolgt üblicherweise in Analogie zu den bekannten Hydrierverfahren für die Herstellung von Zuckeralkoholen, wie sie im eingangs genannten Stand der Technik beschrieben werden. Hierzu wird die flüssige, das Saccharid enthaltende Phase mit dem Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff in Kontakt gebracht. Der Katalysator kann dabei sowohl in der flüssigen Phase suspendiert werden (Suspensionsfahrweise) oder man führt die flüssige Phase über ein Katalysator-Fließbett (Fließbett-Fahrweise) oder ein Katalysator-Festbett (Festbettfahrweise). Die Hydrierung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich ausgestaltet werden. Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren in Rieselreaktoren nach der Festbettfahrweise durch. Der Wasserstoff kann dabei sowohl im Gleichstrom mit der Lösung des zu hydrierenden Edukts als auch im Gegenstrom über den Katalysator geleitet werden.

Geeignete Apparaturen zur Durchführung einer Hydrierung nach der Suspensionsfahrweise als auch zur Hydrierung am Katalysatorfestbett sind aus dem Stand der Technik bekannt, z.B. aus Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, S. 135 ff. sowie aus P. N. Rylander, „Hydrogenation and Dehydrogenation“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM bekannt.

In der Regel führt man die Hydrierung bei erhöhtem Wasserstoffdruck, z.B. bei einem Wasserstoffpartialdruck von wenigstens 10 bar, vorzugsweise wenigstens 20 bar und insbesondere wenigstens 40 bar durch. In der Regel wird der Wasserstoffpartialdruck einen Wert von 500 bar, insbesondere 350 bar nicht überschreiten. Besonders bevorzugt liegt der Wasserstoffpartialdruck im Bereich von 40 bis 200 bar. Die Reaktionstemperaturen betragen in der Regel wenigstens 40°C und werden häufig einen Wert von 250°C nicht überschreiten. Insbesondere führt man das Hydrierverfahren bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 150°C durch.

Aufgrund der hohen Katalysatoraktivität benötigt man vergleichsweise geringe Mengen an Katalysator bezogen auf das eingesetzte Edukt. So wird man bei der diskontinuierlichen Suspensionsfahrweise in der Regel weniger als 1 mol-%, z.B. 10^{-3} mol-% bis 0,5 mol-% Ruthenium, bezogen auf 1 mol Zucker einsetzen. Bei kontinuierlicher Ausgestaltung des Hydrierverfahrens wird man üblicherweise das zu hydrierende Edukt in einer Menge von 0,05 bis 2 kg/(l(Katalysator)*h), insbesondere in einer Menge von 0,07 bis 0,7 kg/(l(Katalysator)*h) über den Katalysator führen.

Im erfindungsgemässen Verfahren fällt eine Lösung des Zuckeralkohols in dem jeweils eingesetzten wässrigen Lösungsmittel an, aus dem es nach bekannten Verfahren gewonnen werden kann (siehe H. Schiweck et al. „Sugar Alcohols“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM). Bei den bevorzugt erhaltenen wässrigen Reaktionsmischungen kann man den Zuckeralkohol beispielsweise durch Eindampfen mit nachfolgender Kristallisation (DE-A 2350690, EP-A 32288, EP-A 330352) oder Sprühtrocknen (DK 133603, DD 277176) gewinnen. Falls erforderlich wird zuvor der Katalysator nach üblichen Verfahren abgetrennt und die Reaktionslösung einer Entfärbung mit geeigneten Filterhilfsmitteln und/oder einer Behandlung mit Ionentauschern zur Entfernung von Metallionen, Gluconaten oder anderen organischen Säuren unterworfen.

Bei Verwendung von Invertzucker oder Fruktose wird neben Sorbit naturgemäß auch noch Mannit gebildet. Falls reine Zuckeralkohole gewünscht werden, kann aus den dabei erhaltenen Reaktionsmischungen beispielsweise Sorbit durch selektive Kristallisation gewonnen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich zum einen durch die erreichten hohen Raum-Zeit-Ausbeuten und bei Verwendung von Glucose als Ausgangsmaterial auch durch eine hohe Produktselektivität aus. Zudem zeichnen sich das erfindungsgemäße Verfahren durch besonders hohe Standzeiten der Rutheniumkatalysatoren aus, wodurch das Verfahren wirtschaftlich besonders attraktiv wird.

Selbstverständlich können die in diesem Verfahren eingesetzten Katalysatoren bei nachlassender Aktivität nach den für Edelmetallkatalysatoren wie Rutheniumkatalysatoren üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden regeneriert werden. Hier sind z.B. die Behandlung des Katalysators mit Sauerstoff wie in der BE 882279 beschrieben, die Behandlung mit verdünnten, halogenfreien Mineralsäuren, wie in der US 4,072,628 beschrieben, oder die Behandlung mit Wasserstoffperoxid, z.B. in Form wässriger Lösungen mit einem Gehalt von 0,1 bis 35 Gew.-%, oder die Behandlung mit anderen oxidierenden Substanzen, vorzugsweise in Form halogenfreier Lösungen zu nennen. Üblicherweise wird der Katalysator nach der Reaktivierung und vor dem erneuten Einsatz mit einem Lösungsmittel, z.B. Wasser, spült.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung:

I Herstellung der Katalysatoren

1. Vorschrift A: Pulverförmiger, halogenfreier Katalysator, nicht kalziniert.
- Eine definierte Menge des jeweiligen Trägermaterials wurde mit der maximalen Menge einer Lösung von Ruthenium(III)nitrosylnitrat in Wasser getränkt, die vom jeweiligen Trägermaterial aufgenommen werden konnte. Die maximale vom jeweiligen Trägermaterial aufgenommene Menge war zuvor anhand einer authentischen Probe be-

stimmt worden. Die Konzentration der Lösung wurde jeweils so bemessen, dass die gewünschte Konzentration an Ruthenium im Trägermaterial resultierte.

5 Anschliessend wurde der so erhaltene Feststoff 13 h bei 120°C in einem Drehkugelf-
ofen getrocknet. Der Restwassergehalt lag unter 1 Gew.-%.

Der so erhaltene Feststoff wurde in einem Drehkugelfofen 4 h bei 300°C im Wasser-
stoffstrom bei Normaldruck reduziert. Nach Abkühlen und Inertisieren mit Stickstoff
wurde der Katalysator durch Überleiten von 5 Vol.-% Sauerstoff in Stickstoff über
10 einen Zeitraum von 120 min passiviert.

2. Vorschrift B: Pulverförmiger, halogenfreier Katalysator, kalziniert.

Die Herstellung erfolgte analog Vorschrift A, jedoch wurde der nach dem Trocknen
15 erhaltene Feststoff vor der Hydrierung 4 h auf 400°C im Luftstrom erhitzt.

3. Vorschrift C: Pulverförmiger, halogenhaltiger Katalysator, nicht kalziniert.

Die Herstellung erfolgte analog Vorschrift A, jedoch wurde anstelle von Rutheni-
20 um(III)nitrosylnitrat Ruthenium(III)chlorid eingesetzt.

4. Vorschrift D: Strangförmiger, halogenfreier Katalysator, nicht kalziniert.

Eine definierte Menge von zylindrischen Trägermaterial-Strängen (Durchmesser 4 mm,
25 Länge 3 bis 10 mm) wurde mit der maximalen Menge einer Lösung von Ruthenium-
(III)nitrosylnitrat in Wasser getränkt, die vom jeweiligen Trägermaterial aufgenommen
werden konnte. Die maximale vom jeweiligen Trägermaterial aufgenommene Menge
war zuvor anhand einer authentischen Probe bestimmt worden. Die Konzentration
der Lösung wurde jeweils so bemessen, dass die gewünschte Konzentration an
30 Ruthenium im Trägermaterial resultierte.

Anschließend wurden die so erhaltenen, getränkten Stränge 13 h bei 120°C in einem
Drehkugelfofen getrocknet. Der Restwassergehalt betrug weniger als 1 Gew.-%.

Die so erhaltenen, getrockneten Stränge wurden in einem Drehkugelofen 4 h bei 300°C im Wasserstoffstrom bei Normaldruck reduziert. Nach Abkühlen und Inertisieren mit Stickstoff wurde der so erhaltene Katalysator durch Überleiten von 5 Vol.-% Sauerstoff in Stickstoff über einen Zeitraum von 120 min passiviert.

5

5. **Vorschrift E: strangförmiger, halogenhaltiger Katalysator, nicht kalziniert.**

Die Herstellung erfolgte analog Vorschrift D, jedoch wurde anstelle von Ruthenium(III)nitrosylnitrat Ruthenium(III)chlorid eingesetzt.

10

II **Kontinuierliche Hydrierung von Maisstärkehydrolysat am Katalysatorfestbett zur Erzeugung von Sorbit**

Eine Reaktionseinheit bestehend aus einem Hauptreaktor mit Umlauf sowie einem Nachreaktor wird mit dem unter I hergestellten Rutheniumkatalysator beschickt.

15

Eine wäßrige Lösung von Maisstärkehydrolysat mit einer Glucosekonzentration von 40% wird unter Druck durch ein mit Silica-Stränglingen gefülltes Rohr gefahren. Anschließend wird diese Lösung in den Hauptreaktor, der eine Kopftemperatur von 80 bis 130°C aufwies, gefahren und danach durch den Nachreaktor, dessen Kopftemperatur an die Sumpftemperatur des Hauptreaktors angeglichen wurde, gefahren. Die Hydrierung erfolgte mit einem Druck von 140 bar.

20

Das Verfahren liefert einen Umsatz von 99,8% und eine Selektivität bezogen auf Sorbit von 99,3 %.

25

III **Kontinuierliche Hydrierung von Xylose am Katalysatorfestbett zur Erzeugung von Xylitol**

Eine Reaktionseinheit bestehend aus einem Hauptreaktor mit Umlauf sowie einem Nachreaktor wird mit dem unter I hergestellten Rutheniumkatalysator beschickt.

30

Eine wässrige Lösung von Xylose (Quelle: Aldrich, Reinheit 99,6 %) mit einer Konzentration von 30 % wird unter Druck durch ein mit Silica-Stränglingen gefülltes Rohr

gefahren. Anschließend wird diese Lösung in den Hauptreaktor, der eine Kopf-temperatur von 80 bis 130°C aufwies, gefahren und danach durch den Nachreaktor, dessen Kopf-temperatur an die Sumpftemperatur des Hauptreaktors angeglichen wurde, gefahren. Die Hydrierung erfolgte mit einem Druck von 90 bar.

5

Das Verfahren liefert einen Umsatz von 99,8 % und eine Selektivität bezogen auf Xylitol von 98,5 %.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Zuckeralkoholen durch katalytische Hydrierung einer wässrigen Lösung eines Saccharids, das bei der Hydrierung den entsprechenden Zuckeralkohol bildet, an einem Ruthenium-Katalysator, der erhältlich ist durch:
 - i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschließendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200°C,
 - ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C,wobei man Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt, dadurch gekennzeichnet, dass man die zu hydrierende wässrige Saccharidlösung vor der Hydrierung mit dem Trägermaterial in Kontakt bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Zuckeralkohol Sorbitol oder Xylitol hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, worin die wässrige Saccharidlösung ein Weizen- oder Maisstärkehydrolysat ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die wässrige Saccharidlösung vor der Hydrierung durch Silica-Stränge gepresst wird.

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Zuckeralkoholen

Zusammenfassung

5 Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Zuckeralkoholen durch katalytische Hydrierung einer wässrigen Lösung eines Saccharids, das bei der Hydrierung den entsprechenden Zuckeralkohol bildet, an einem Ruthenium-Katalysator, der erhältlich ist durch:

- 10 i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschließendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200°C,
- 15 ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C,

wobei man Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt, wobei man die zu hydrierende wässrige Saccharidlösung vor der Hydrierung mit dem Trägermaterial
20 in Kontakt bringt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP03/13632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C29/141 C07C31/18 C07C31/26 B01J23/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	DE 101 28 205 A (BASF AG) 12 December 2002 (2002-12-12) the whole document	1-3
P,Y	DE 101 28 203 A (BASF AG) 12 December 2002 (2002-12-12) the whole document	1-3
Y	US 3 963 788 A (WRIGHT LEON W ET AL) 15 June 1976 (1976-06-15) cited in the application the whole document	1-3
Y	FR 2 526 782 A (METAUX PRECIEUX CIE) 18 November 1983 (1983-11-18) cited in the application the whole document	1-3



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2004

Date of mailing of the international search report

06/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/E03/13632

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10128205	A	12-12-2002	DE 10128205 A1 WO 02100537 A2 EP 1399255 A2	12-12-2002 19-12-2002 24-03-2004
DE 10128203	A	12-12-2002	DE 10128203 A1 CA 2449522 A1 WO 02100539 A2	12-12-2002 19-12-2002 19-12-2002
US 3963788	A	15-06-1976	BE 837201 A1 AU 8366975 A BR 7505206 A CA 1054160 A1 CH 614185 A5 DE 2536416 A1 FR 2282418 A1 GB 1496927 A GB 1496926 A IT 1041248 B JP 51043707 A NL 7509668 A US 4072628 A	30-06-1976 10-02-1977 03-08-1976 08-05-1979 15-11-1979 04-03-1976 19-03-1976 05-01-1978 05-01-1978 10-01-1980 14-04-1976 24-02-1976 07-02-1978
FR 2526782	A	18-11-1983	FR 2526782 A1	18-11-1983

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/13632

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C29/141 C07C31/18 C07C31/26 B01J23/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,Y	DE 101 28 205 A (BASF AG) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) das ganze Dokument	1-3
P,Y	DE 101 28 203 A (BASF AG) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) das ganze Dokument	1-3
Y	US 3 963 788 A (WRIGHT LEON W ET AL) 15. Juni 1976 (1976-06-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-3
Y	FR 2 526 782 A (METAUX PRECIEUX CIE) 18. November 1983 (1983-11-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-3

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/04/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13632

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
DE 10128205	A	12-12-2002	DE	10128205	A1		12-12-2002	
			WO	02100537	A2		19-12-2002	
			EP	1399255	A2		24-03-2004	
DE 10128203	A	12-12-2002	DE	10128203	A1		12-12-2002	
			CA	2449522	A1		19-12-2002	
			WO	02100539	A2		19-12-2002	
US 3963788	A	15-06-1976	BE	837201	A1		30-06-1976	
			AU	8366975	A		10-02-1977	
			BR	7505206	A		03-08-1976	
			CA	1054160	A1		08-05-1979	
			CH	614185	A5		15-11-1979	
			DE	2536416	A1		04-03-1976	
			FR	2282418	A1		19-03-1976	
			GB	1496927	A		05-01-1978	
			GB	1496926	A		05-01-1978	
			IT	1041248	B		10-01-1980	
			JP	51043707	A		14-04-1976	
			NL	7509668	A		24-02-1976	
			US	4072628	A		07-02-1978	
FR 2526782	A	18-11-1983	FR	2526782	A1		18-11-1983	